

5

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : 2 367 083  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 77 29758**

⑤4

Procédé de préparation de polymères d'acrylates de métaux alcalins, spontanément réticulés.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 F 20/06, 2/18.

②2

Date de dépôt ..... 4 octobre 1977, à 14 h 34 mn.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 7 octobre 1976, n. 120.591/1976 au nom de la demanderesse.*

④1

Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 5-5-1978...

⑦1

Déposant : Société dite : KAO SOAP CO., LTD., résidant au Japon.

⑦2

Invention de :

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

L'invention concerne un procédé de préparation de polymères d'acrylates de métaux alcalins réticulés spontanément, ayant une capacité d'absorption d'eau élevée et une grande innocuité.

Les produits de papier pour l'absorption des excréments humains, tels que les serviettes hygiéniques et les couches en papier, sont utilisés depuis de nombreuses années, mais leurs propriétés ne sont pas totalement satisfaisantes. La plupart des défauts de ces produits en papier sont dus au pouvoir insuffisant du papier pour absorber l'eau. Dans le papier, l'eau est absorbée dans les espaces vides entre les fibres par capillarité. En conséquence, lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, le volume du papier devient extrêmement important. De plus, la plus grande partie de l'eau absorbée est expulsée par l'application d'une pression externe.

Comme produits conçus pour remédier à ce défaut, on a déjà proposé différents produits composites formés par combinaison d'un polymère absorbant l'eau avec un papier, une pâte à papier pulvérisée, un coton absorbant ou similaire. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 670 731 décrit un produit de faible volume apparent ayant une grande capacité d'absorption de l'eau, même sous l'action d'une pression externe, qui est préparé en répartissant un copolymère d'acrylate de sodium-acrylamide, partiellement réticulé, dans un matériau absorbant.

Le polymère absorbant l'eau qui peut être utilisé à cet effet est obtenu en réticulant partiellement un polymère hydrosoluble de telle sorte que le polymère en résultant puisse gonfler sous l'action de l'eau, mais ne se dissolve pas dans l'eau. Etant donné l'usage envisagé, le polymère absorbant l'eau doit être hygiénique et sans danger au contact du corps humain, et il est nécessaire que le polymère absorbant l'eau puisse être fabriqué à un bas prix.

De façon générale, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 669 103, des polymères gonflables à l'eau, mais insolubles dans l'eau, tels que des polyacrylates de métal alcalin et des polyacrylamides partiellement réticulés, qui peuvent être utilisés comme polymères absorbant l'eau, sont obtenus par copolymérisation radicalaire d'une solution aqueuse d'un monomère correspondant et d'un monomère réticulant tel qu'un composé divinyle ou diallylique. Le gel hydraté massif en résultant est séché, puis pulvérisé. De plus, un polymère hydrosoluble préparé à l'avance peut être réti-

culé par irradiation.

Comme exemple d'un polymère hydrosoluble présentant une grande innocuité, utilisable dans le domaine mentionné ci-dessus, c'est-à-dire un squelette de base d'un polymère absorbant l'eau, on peut  
5 mentionner le polyacrylate de sodium, qui est accepté comme additif alimentaire. Afin d'obtenir un polymère absorbant l'eau, ce polymère doit être réticulé. On ne préfère pas copolymériser l'acrylate de sodium en utilisant un composé divinylque ou diallylique comme monomère réticulant, car l'innocuité hygiénique d'un polymère préparé  
10 de cette façon n'a pas été prouvée. Une réticulation ultérieure par irradiation s'avère excellente du fait qu'il n'y a pas introduction d'un composé chimique extérieur dans le polymère. Cependant, dans ce dernier cas, il faut disposer d'un équipement de préparation compliqué et le procédé de préparation implique des investissements im-  
15 portants; de plus le coût de fabrication est extrêmement élevé.

On sait que dans la polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acrylate de sodium, dans certaines conditions de préparation, on peut obtenir un polymère partiellement ou très réticulé. Par exemple, on sait que dans la polymérisation en solution aqueuse de l'acrylate  
20 de sodium, en raison de la concentration élevée en monomère, à un pH de 4 à 6, la période d'induction est très longue et après cette longue période d'induction, il y a polymérisation rapide avec des soubresauts par suite de l'accumulation de la chaleur de polymérisation, tout le mélange est alors converti en un gel granulé peu solu-  
25 ble dans l'eau (voir "Acrylic Acid and Its Polymer, volume I, page 51, de Eizo Ohmori, publié par Shokodo en 1973). On sait également qu'un polymère obtenu par polymérisation d'une émulsion eau dans huile de l'acide acrylique est partiellement insoluble dans l'eau (voir le brevet japonais publié sous le N° 10 644/59). Cependant, le  
30 principal but de ces procédés connus est d'obtenir un polyacrylate de sodium soluble. Dans ces procédés, la réaction de réticulation est une réaction anormale et non désirée, et c'est un des problèmes techniques dans les procédés de polymérisation classiques de mettre au point des procédés pour éliminer la présence de cette réaction  
35 de réticulation anormale.

La demanderesse a observé cette réaction anormale et a cherché des conditions de polymérisation capables de provoquer cette réaction anormale sur une base fiable et reproductible, de telle sorte

que le polyacrylate de sodium puisse être uniformément et spontanément réticulé afin de produire un produit de polymère ayant une grande capacité de gonflement, mais ne contenant qu'une très faible partie hydrosoluble.

5 Plus spécifiquement, la demanderesse a préparé des polymères, selon les indications de l'ouvrage et du brevet japonais mentionnés ci-dessus. Comme décrit dans les exemples comparatifs donnés ci-après, le degré de gonflement d'un polymère obtenu par polymérisation en solution aqueuse, à forte concentration d'acrylate de sodium, n'est  
10 pas très élevé et la quantité de polymère hydrosoluble est importante. En d'autres termes, le polymère est très collant lorsqu'il est dispersé dans l'eau. De plus, comme cette réaction progresse très violemment et rapidement, il est très difficile de mettre en oeuvre le procédé de polymérisation à l'échelle industrielle en réglant la  
15 réaction de façon adéquate. Dans le cas de la polymérisation de l'acide acrylique en émulsion eau dans huile, le polymère en résultant est obtenu à l'état de dispersion dans l'eau, et lorsqu'il est neutralisé par l'hydroxyde de sodium, il se forme une grande quantité d'un polymère hydrosoluble et le produit final n'est pas satisfaisant  
20 comme polymère absorbant l'eau. De toute façon, vu l'usage envisagé pour le polymère, un polymère absorbant l'eau doit être pratiquement neutre et l'acide polyacrylique en résultant doit être neutralisé avec une substance alcaline. En conséquence, dans le procédé dans lequel un acide polyacrylique réticulé est préparé et est ensuite neu-  
25 tralisé, on obtient un gel très visqueux qui doit être traité et pulvérisé. Mais, les opérations d'élimination du solvant et de l'eau d'un gel très visqueux, et de pulvérisation du solide obtenu, sont très difficiles et désavantageuses du point de vue industriel.

La demanderesse a découvert que dans des conditions spécifiques,  
30 c'est-à-dire en adoptant un procédé de polymérisation en suspension eau dans huile, dans lequel la polymérisation est effectuée en mettant en suspension et en dispersant une solution aqueuse d'un acrylate d'un métal alcalin ayant une concentration élevée en le dit acrylate de métal alcalin, d'au moins 40 % en poids, dans un solvant  
35 organique, en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire hydrosoluble, on peut préparer de façon stable à l'état pulvérulent un polymère spontanément réticulé de l'acrylate de métal alcalin ayant une très grande capacité de gonflement, c'est-à-dire une très

grande capacité d'absorption de l'eau, et ne contenant qu'une très faible proportion de polymère hydrosoluble. La présente invention est basée sur cette découverte.

La technique de polymérisation eau dans huile, décrite principalement pour la préparation de polymères d'acrylamide et de copolymères d'acrylamide dans le brevet japonais N° 10 644/ 59, et les demandes de brevets japonais N° 1 082/73, 41 090/76 et 47 937/76, peut être utilisée dans le procédé selon l'invention.

Dans le procédé de préparation d'acrylates d'un métal alcalin selon l'invention, en raison de la difficulté présentée par la neutralisation du polymère après la formation de ce dernier, l'acide acrylique doit être neutralisé par un hydroxyde d'un métal alcalin avant l'initiation de la polymérisation, de sorte que le polymère en résultant est neutre. Le degré de neutralisation de l'acide acrylique, c'est-à-dire le pourcentage de groupes carboxyle de l'acide acrylique qui sont convertis en groupes carboxylate, est de 50 à 95 %, de préférence de 65 à 75 %.

Selon l'invention, il est déterminant que le milieu organique utilisé comme phase huile soit un hydrocarbure aliphatique, ayant de préférence un point d'ébullition compris entre 30 et 200° C. Par exemple, on préfère utiliser le n-hexane et la ligroïne. Le solvant que l'on préfère en particulier est le n-hexane. Afin d'atteindre le but recherché de l'invention, il importe que la polymérisation en suspension soit conduite à l'état de suspension eau dans huile de façon que lorsque la polymérisation en suspension est terminée, le polymère soit obtenu sous la forme d'une poudre non collante ayant une dimension particulaire comprise entre 0,01 et 0,12 mm. Il est important, pour conduire la polymérisation en suspension dans un tel état, qu'un milieu liquide organique soit utilisé comme phase huile pour la polymérisation en suspension et qu'un agent tensio-actif soit utilisé pour disperser la solution aqueuse de l'acrylate d'un métal alcalin monomère dans la phase huile. Il est déterminant d'utiliser comme phase huile un hydrocarbure aliphatique, comme indiqué ci-dessus, et le but de l'invention ne peut pas être atteint si on utilise un solvant aromatique. Plus précisément, lorsqu'on utilise un solvant aromatique tel que le benzène, le toluène, le xylène ou similaire, et un ester d'acide gras de sorbitanne ayant une valeur HLB de 3 à 6, par exemple, le monostéarate de sorbitanne, comme agent

tensio-actif, pour faciliter la formation d'une émulsion de type eau dans huile, le polymère en résultant est gélifié et ne peut pas être converti en poudre. On pense que ceci serait dû au fait que le solvant aromatique serait inférieur au milieu hydrocarboné aliphatique  
5 liquide quant à la capacité de stabilisation de la phase en suspension, que le solvant aromatique aurait une plus grande capacité de dissolution du polymère obtenu et qu'il dissoudrait une partie des particules de polymère obtenu et faciliterait la fusion et la cohésion des particules de polymère.

10 Tous les initiateurs de polymérisation radicalaire, hydrosolubles, utilisés ordinairement pour la polymérisation en émulsion, sont également utilisables dans l'invention. Par exemple, on peut mentionner les peroxydes hydrosolubles tels que le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium et le peroxyde d'hydrogène. Ces  
15 initiateurs peuvent être combinés avec des substances réductrices telles que des sulfites ou des amines pour former des initiateurs de type redox connus.

Le polymère préparé selon le procédé de l'invention est pulvérisé dans une opération finale. Afin d'obtenir une pulvérisation efficace du polymère résultant, il importe que la polymérisation soit  
20 effectuée dans une phase aqueuse conformément à la technique de polymérisation eau dans huile. En conséquence, l'initiateur de polymérisation utilisé doit être hydrosoluble, et l'emploi d'un initiateur de polymérisation radicalaire, soluble dans l'huile, ne convient pas  
25 pour l'invention. Plus précisément, lorsqu'on utilise un initiateur soluble dans l'huile, comme initiateur de polymérisation, les radicaux se forment dans la phase huile et on a alors en même temps une polymérisation en solution dans l'huile et une polymérisation en émulsion du type eau dans huile. En conséquence, tout le mélange de  
30 réaction se gélifie et il est impossible d'obtenir le polymère en poudre recherché comme produit final de l'invention. Parmi les initiateurs hydrosolubles connus, on préfère le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium, en raison de leur activité d'initiation de la polymérisation.

35 On utilise un agent tensio-actif non ionique ayant une valeur HLB de 3 à 6 comme agent tensio-actif soluble dans l'huile pour disperser et mettre en suspension une solution aqueuse d'un acrylate d'un métal alcalin dans le solvant organique. Un tel agent tensio-

actif qui est solide à la température ambiante est préféré. Un agent tensio-actif solide à la température ambiante ne modifie pas la condition de surface du polymère obtenu et empêche l'apparition de phénomènes indésirables tels que l'adhérence des particules de polymère 5 ou la formation d'agglomérats de particules de polymère. Selon l'invention, on préfère utiliser un ester d'acide gras de sorbitanne solide à la température ambiante, en particulier le monostéarate de sorbitanne. L'emploi d'un agent tensio-actif ayant une valeur HLB supérieure à 6 ne permet pas la formation stable d'une émulsion de 10 type eau dans huile. Lorsqu'on utilise un agent tensio-actif ayant une valeur HLB inférieure à 3, bien qu'une émulsion de type eau dans huile puisse également se former en raison du caractère en lui-même huileux de l'agent tensio-actif, elle adhère aux surfaces des particules du polymère obtenu en les rendant collantes et il est impossible 15 d'obtenir finalement un polymère non collant facile à manipuler. En conséquence, l'emploi d'un agent tensio-actif ayant une valeur HLB trop faible ou trop élevée ne convient pas dans l'invention.

La demanderesse a trouvé que la concentration de la solution aqueuse de l'acrylate d'un métal alcalin à soumettre à une polymérisation 20 est dans un rapport étroit avec le degré de réticulation ou le degré de gonflement du polymère formé. Une concentration plus élevée de la solution aqueuse de l'acrylate de métal alcalin conduit à un degré plus élevé de réticulation ou de gonflement. De façon générale, la concentration de l'acrylate de métal alcalin est maintenue 25 à au moins 40 % en poids, et de préférence à la concentration de saturation. La concentration de saturation de l'acrylate de sodium ayant un degré de neutralisation de 75 % dans l'eau est d'environ 45 % en poids à la température ambiante. Si la polymérisation est conduite avec une telle concentration élevée en acrylate de métal 30 alcalin, on peut obtenir un polymère réticulé sans avoir à utiliser un agent de réticulation normalement nécessaire pour produire un polymère réticulé.

Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le rapport de la quantité de la solution aqueuse du monomère à la quantité de 35 la phase huile constituée d'un hydrocarbure aliphatique peut varier dans de grandes proportions. De façon générale, lorsque la quantité de la phase huile est relativement faible, la quantité de monomère qui peut être chargée dans le réacteur pour une réaction discontinue,

peut être avantageusement augmentée, mais il devient difficile d'éliminer la chaleur engendrée par la réaction. Le rapport quantitatif de la solution aqueuse de l'acrylate alcalin à la phase huile, hydrocarbure aliphatique, mentionné ci-dessus, est donc déterminé en fonction de la capacité d'élimination de chaleur du réacteur. En général, on préfère un rapport volumique quantitatif de la phase aqueuse à la phase huile de 1:1 à 1:4. L'évacuation de la chaleur engendrée par la réaction peut être facilitée en ajoutant la solution aqueuse du monomère par portions à la phase huile.

10 L'initiateur de polymérisation est utilisé à raison de 0,01 à 1 % en poids, par rapport au poids du monomère d'acrylate alcalin. La polymérisation est effectuée entre 50 et 80° C, de préférence entre 50 et 70° C.

Une quantité préférée de l'agent tensio-actif est de l'ordre 15 de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids du monomère d'acrylate alcalin. La dimension particulière du polymère en résultant est déterminée par la quantité d'agent tensio-actif incorporée.

La polymérisation, conformément à l'invention, est conduite de la manière suivante.

20 On incorpore et on dissout un initiateur dans la solution aqueuse du monomère qui a été neutralisé auparavant. On mélange la solution aqueuse dans une solution d'un agent tensio-actif dans la phase huile. On fait passer un courant d'azote gazeux dans le mélange en agitant afin de chasser l'oxygène du système réactionnel; pendant ce temps la phase solution aqueuse dans le mélange réactionnel 25 est convertie en de fines gouttelettes de liquide et ces gouttelettes sont dispersées et mises en suspension dans la phase huile. Puis on chauffe le mélange réactionnel à une température prédéterminée pour initier la polymérisation. On chauffe ou on refroidit le mélange 30 réactionnel de façon appropriée selon la chaleur engendrée par la réaction. La réaction de polymérisation progresse dans les fines gouttelettes de liquide de la phase aqueuse, et lorsqu'on arrête l'agitation à la fin de la réaction, les particules de polymère gonflé à l'eau précipitent. On sépare alors les particules de polymère 35 précipitées de la phase huile par décantation, filtration ou centrifugation et on les sèche. On peut également obtenir un polymère sec directement par séparation de la phase huile et de l'eau par distillation.

La dimension particulaire du polymère ainsi obtenu est très faible et est normalement de l'ordre de 0,01 à 0,12 mm, bien que la dimension particulaire diffère jusqu'à un certain point, selon la quantité d'agent tensio-actif utilisée. Le polymère obtenu est une  
5 poudre consistant en des particules primaires réellement globulaires dont la surface est recouverte par l'agent tensio-actif ou en des particules primaires et une faible quantité de particules secondaires formée par agglomération de particules primaires. Ces particules secondaires peuvent être facilement pulvérisées en des particules  
10 plus fines en appliquant une légère force mécanique. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse pour la préparation et l'usage envisagé pour le polymère. Plus spécifiquement, lorsqu'on prépare un gel de polymère selon le procédé de polymérisation en solution aqueuse ordinaire et qu'on sèche le gel de polymère, comme  
15 le polymère n'est pas à l'état de poudre, il faut une force mécanique très importante pour pulvériser le polymère séché, et il est très difficile d'obtenir un produit finement pulvérisé.

Comme les surfaces des particules de polymère obtenues selon le procédé de l'invention sont recouvertes de l'agent tensio-actif  
20 soluble dans l'huile, on évite ainsi avantageusement une adhérence trop poussée des particules entre elles. De plus, lorsqu'on redisperse le polymère sec dans l'eau et qu'on sèche le produit crémeux obtenu, on recueille le polymère à l'état de poudre sans agglomération. Ceci signifie qu'on peut appliquer un procédé par voie humide  
25 pour préparer un produit composite à base d'un papier ou d'un tissu non tissé en utilisant ce polymère. Au contraire, lorsqu'on disperse dans l'eau et qu'on sèche un polymère préparé selon le procédé de polymérisation en solution aqueuse ordinaire, les particules de polymère adhèrent les unes aux autres en formant de grands agglomérats.

30 Le polymère obtenu conformément au procédé selon l'invention consiste essentiellement en un homopolymère d'un acrylate d'un métal alcalin et ne contient aucune autre unité monomère supplémentaire. De plus, l'agent tensio-actif soluble dans l'huile utilisé comme stabilisant de la dispersion pendant la polymérisation et qui, finalement, reste à la surface des particules de polymère séchées est un  
35 ester d'acide gras de sorbitanne qui est sans danger lorsqu'il est en contact du corps humain, comme le prouve le fait qu'il est accepté comme additif alimentaire. On peut encore mentionner que lorsqu'on

utilise un hydrocarbure aliphatique de type pétrole purifié, par exemple le n-hexane de la qualité additif alimentaire utilisé pour l'extraction d'une huile comestible, comme phase huile dans l'opération de polymérisation, si une minime quantité de cet hydrocarbure 5 demeure sur le polymère formé, elle n'altère en aucune façon l'innocuité du polymère. Le polymère obtenu conformément à l'invention possède en outre la caractéristique d'absorber une grande quantité d'eau, par exemple 400 g d'eau par g de polymère, lorsqu'il entre en contact avec l'eau.

10 L'absorption d'eau dont il est question dans l'invention est déterminée selon la méthode suivante.

Dans un bécher d'une capacité intérieure d'un litre, on introduit environ 1 g du polymère et 720 g d'eau déionisée, et on agite faiblement le contenu de façon à disperser suffisamment le polymère 15 dans l'eau, mais sans briser la chaîne du polymère. On laisse la dispersion au repos à la température ambiante pendant 30 minutes pour permettre au polymère de gonfler suffisamment et on filtre la dispersion sur un tamis métallique de 0,177 mm de largeur de mailles. On détermine le poids du polymère ainsi recueilli et on divise la 20 valeur obtenue par le poids original du polymère. La valeur ainsi obtenue est définie comme l'absorption d'eau selon l'invention.

Conformément à l'invention, on détermine la dimension particulière à l'aide d'une microphotographie grossie 50 fois prise par un microscope biologique de qualité supérieure fabriqué par Olympus Co.

25 Conformément à l'invention, on préfère que l'acrylate de métal alcalin du départ soit neutralisé de façon que le polymère obtenu soit neutre. Comme hydroxyde d'un métal alcalin utilisable pour neutraliser l'acide acrylique, on peut utiliser par exemple l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium. On 30 préfère en particulier l'hydroxyde de sodium qui fournit un polymère inerte vis-à-vis des corps vivants.

On décrira ci-après un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention.

On disperse, on met en suspension et on polymérise dans le n- 35 hexane en présence de monostéarate de sorbitanne une solution aqueuse d'acrylate de sodium d'un degré de neutralisation de 65 à 75 %, laquelle solution a une concentration de 40 à 45 % en poids et contient de 0,01 à 1 % en poids de persulfate de potassium, par rapport

au poids d'acrylate de sodium. On élimine ensuite le n-hexane et l'eau par distillation afin d'obtenir un polyacrylate de sodium en poudre ayant une excellente capacité d'absorption d'eau et une grande innocuité.

- 5 L'invention sera décrite en détail ci-dessous à l'aide des exemples et des exemples comparatifs suivants.

Exemple Comparatif 1

- A 180 g d'acide acrylique, on ajoute une solution aqueuse obtenue en dissolvant 80,4 g d'hydroxyde de sodium ayant une pureté de  
10 93 %, dans 232 ml d'eau, afin d'effectuer la neutralisation. On refroidit la solution à la température ambiante et on ajoute 0,6 g de persulfate de potassium qu'on dissout dans la solution aqueuse. Le pH de la solution obtenue est de 5,7. On verse la solution dans une cuve en acier inoxydable de 20 cm de hauteur et d'une section de 25  
15 cm<sup>2</sup>. On recouvre la partie supérieure du plateau d'une mince pellicule de polyéthylène et on introduit un courant d'azote gazeux dans la partie supérieure de la cuve afin d'en chasser l'oxygène. Cette cuve est placée sur un bain-marie maintenu à 60° C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 60° C, la réaction démarre  
20 immédiatement en donnant une polymérisation rapide accompagnée de soubresauts. On laisse le mélange réactionnel dans cet état pendant 1 heure. On sort ensuite de la cuve le gel caoutchouteux obtenu et on le découpe finement avec un couteau. On sèche les morceaux de polymère découpés pendant une nuit à 70° C dans une étuve à air chaud.  
25 On pulvérise ensuite les morceaux de polymère dans un mortier afin d'obtenir un produit en poudre capable de passer à travers un tamis ayant une ouverture de mailles de 0,250 mm.

- L'absorption d'eau du polymère ainsi formé, déterminée selon la méthode décrite ci-dessus, est d'environ 250. De plus, pendant  
30 la mesure, le gel gonflé est très collant et la filtrabilité faible.

Exemple Comparatif 2

- A la même solution de départ que dans l'Exemple Comparatif 1, on ajoute en outre une solution formée en dissolvant 0,3 g de métabisulfite de potassium dans 8 ml d'eau après addition du persulfate  
35 de potassium. On effectue la polymérisation dans les mêmes conditions que dans l'Exemple Comparatif 1, si ce n'est qu'on maintient la température du bain-marie à 25° C et qu'on effectue la polymérisation en 4 heures. On fait débiter la réaction sans période d'induction

et la température maximale atteint 30° C. Le polymère obtenu prend une forme gélifiée caoutchouteuse.

L'absorption d'eau du polymère obtenu, déterminée de la même façon que dans l'Exemple Comparatif 1 est d'environ 180. Le gel gonflé est très collant et la filtrabilité est faible.

#### Exemple Comparatif 3

Dans un ballon à fond rond, à 4 cols, de 500 ml de capacité, équipé d'un agitateur, d'un condensateur à reflux, d'un entonnoir à décantation et d'une alimentation d'azote, on introduit 175 g de xylène et 17,5 g de monostéarate de sorbitanne et on dissout ce dernier dans le xylène. On ajoute alors 0,35 g de peroxyde de benzoyle qu'on dissout dans la solution. Puis, à la solution dans le xylène, on ajoute une solution obtenue en dissolvant 37,5 g d'acide acrylique dans 37,5 g d'eau et on émulsifie. On fait passer un courant d'azote gazeux dans le ballon afin d'en chasser l'oxygène et on chauffe le mélange réactionnel à 60 - 65° C pendant 8 heures. On sépare et on sèche le polymère obtenu. Le polymère est insoluble dans l'eau, mais lorsqu'on l'introduit dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour neutralisation, le polymère y est pratiquement dissous et il se forme une solution très visqueuse ne contenant qu'une très faible quantité d'une partie insoluble.

A partir des résultats obtenus dans cet exemple comparatif, il est évident qu'en polymérisant une solution à 50 % d'acide acrylique dans le xylène en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire, soluble dans l'huile, on obtient un polymère insoluble dans l'eau, mais soluble dans une solution aqueuse alcaline et il est impossible d'obtenir le polymère auto-réticulé gonflable recherché dans l'invention.

#### Exemple 1

Dans le même ballon que celui utilisé dans l'Exemple Comparatif 3, on charge 228 ml de n-hexane de qualité additif alimentaire et on y dissout 1,8 g de monostéarate de sorbitanne. On chasse l'oxygène dissous en faisant passer un courant d'azote dans le ballon. D'autre part, on ajoute 30 g d'acide acrylique à une solution alcaline préparée à partir de 39 g d'eau et de 13,4 g d'hydroxyde de sodium à 93 % dans un erlenmeyer, en refroidissant dans un bain de glace, grâce à quoi 75 % des groupes carboxyle de l'acide acrylique sont neutralisés. La concentration du monomère dans la solution aqueuse ainsi formée

atteint 45 %. On ajoute alors 0,1 g de persulfate de potassium et on le dissout dans la solution aqueuse, puis on fait passer un courant d'azote dans la solution afin d'en chasser l'oxygène présent. On disperse la solution aqueuse de l'erlenmeyer dans le contenu du 5 ballon 4 cols et on agite le mélange pendant 6 heures au-dessus d'un bain-marie chaud tout en faisant passer de l'azote dans le ballon et en maintenant une température interne de 60 à 65° C. Lorsqu'on arrête l'agitation, on obtient une suspension à partir de laquelle les particules de polymère gonflé sédimentent et se séparent facile- 10 ment. On chasse le n-hexane par distillation sous pression réduite, et on sèche le polymère gonflé résiduel entre 30 et 80° C sous pression réduite. On obtient le polymère sous forme d'une poudre contenant quelques agglomérats qui peuvent être facilement pulvérisés en pressant avec le doigt. La dimension particulaire des particules 15 primaires de la poudre de polymère ainsi obtenue est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm, et la dimension particulaire moyenne est de 0,05 mm. L'absorption d'eau du polymère résultant est d'environ 500 g. Au moment de la mesure de l'absorption d'eau, la filtrabilité du polymère est très bonne et on n'observe aucune adhésivité. Le pH d'une sus- 20 pension contenant 0,25 % en poids de ce polymère est de 7,4.

#### Exemple 2

On prépare un polymère en poudre de la même façon que dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute 49 g d'eau pour former la phase aqueuse, c'est-à-dire que la concentration en monomère de la phase 25 aqueuse est alors de 40 %.

L'absorption d'eau du polymère obtenu est d'environ 400 g, et la dimension particulaire de la poudre est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm et la dimension particulaire moyenne est de 0,04 mm.

On répète la polymérisation dans les mêmes conditions, si ce 30 n'est que la quantité d'eau utilisée est augmentée de façon à ce que la concentration en monomère de la phase aqueuse soit de 35 % en poids. Lorsque le polymère formé est placé dans l'eau, il est à l'état semi-dissous et l'absorption ne peut pas être mesurée.

#### Exemple 3

35 On prépare un polymère en poudre selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est que les quantités d'hydroxyde de sodium à 93 % et d'eau utilisées sont respectivement de 12,5 g et 35 g, grâce à quoi le degré de neutralisation de l'acide acrylique devient égal

à 70 % et la concentration en monomère de la phase aqueuse est de 47 %.

L'absorption d'eau du polymère obtenu est d'environ 400 g et la valeur du pH d'une suspension contenant 0,25 % en poids de ce polymère atteint 7,1. La dimension particulaire du polymère est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm et la dimension particulaire moyenne est de 0,04 mm.

#### Exemple Comparatif 4

On prépare un polymère selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute 0,03 g de N,N'-méthylène-bis (acrylamide) comme agent de réticulation à la solution aqueuse d'acrylate de sodium (soit 0,1% en poids par rapport à l'acide acrylique). L'absorption d'eau du polymère obtenu n'atteint que 180 g. La dimension particulaire du polymère est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm et la dimension moyenne des particules est de 0,04 mm.

#### Exemple Comparatif 5

On prépare un polymère selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute 0,006 g de N,N'-méthylène-bis (acrylamide) comme agent de réticulation à la solution aqueuse d'acrylate de sodium. L'absorption d'eau du polymère obtenu est de 220 g. La dimension particulaire du polymère est de 0,01 à 0,08 mm avec une dimension moyenne des particules de 0,04 mm.

#### Exemple 4

On prépare un polymère en poudre selon le même procédé que dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on remplace le n-hexane par de la ligroïne du commerce, d'une qualité spéciale (contenant plus de 90 % en volume de fractions bouillant entre 80 et 110° C).

L'absorption d'eau du polymère obtenu est de 450 g. La dimension particulaire du polymère est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm et la dimension moyenne des particules est de 0,05 mm.

#### Exemples Comparatifs 6 à 8

On effectue une polymérisation dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1 en remplaçant le n-hexane par du benzène, du toluène ou du xylène du commerce, de qualités spéciales.

Dans chaque cas, il y a gélification au cours de la réaction, à tel point que celle-ci ne peut plus progresser.

Exemple Comparatif 9

On prépare un copolymère d'acrylate de sodium et d'acrylamide selon le procédé décrit dans l'Exemple 1 en utilisant un acrylate de sodium formé en neutralisant 12 g d'acide acrylique par 5,4 g 5 d'hydroxyde de sodium, 33,4 g d'acrylamide, 0,02 g de persulfate de potassium, 30 g d'eau, 220 ml de ligroïne et 2,4 g de monostéarate de sorbitane. L'absorption d'eau du copolymère obtenu n'est que de 240 g. La dimension particulaire du copolymère est de l'ordre de 0,01 à 0,08 mm et la dimension particulaire moyenne atteint 0,04 mm.

10 Exemple Comparatif 10

On prépare un polymère selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on utilise du peroxyde de benzoyle soluble dans l'huile au lieu du persulfate de potassium hydrosoluble. Comme le peroxyde de benzoyle est insoluble dans l'eau, il se dissout dans la 15 phase n-hexane. La réaction est plus lente que dans l'Exemple 1 et au fur et à mesure de son développement, on observe la formation d'un gel adhérent sur les parois du réacteur. La partie restante est une émulsion stable. Par distillation du solvant de l'émulsion on obtient une pellicule insoluble dans l'eau. Ceci confirme que lorsqu'on uti- 20 lise un initiateur de polymérisation soluble dans l'huile, il est impossible d'obtenir le polymère poudreux absorbant l'eau, recherché dans l'invention.

Les raisons des différences de propriétés d'un polymère préparé en utilisant un initiateur hydrosoluble et d'un polymère préparé en 25 utilisant un initiateur soluble dans l'huile, illustrées par l'Exemple 1 et l'Exemple Comparatif 1 sont les suivantes.

Dans le cas de l'initiateur hydrosoluble, les espèces radicalaires formées à partir de l'initiateur dissous dans les fines gouttelettes de liquide dispersées dans la phase huile, attaquent le 30 monomère pareillement dissous dans les fines gouttelettes, initiant ainsi la polymérisation. En fait, la polymérisation progresse dans les gouttelettes liquides, c'est-à-dire dans la phase aqueuse, et la polymérisation est conduite selon le procédé de polymérisation dit en suspension.

35 D'autre part, dans le cas de l'initiateur soluble dans l'huile, le monomère neutralisé, c'est-à-dire le sel de sodium, est totalement présent sous la forme d'une solution aqueuse dans les gouttelettes liquides, et la portion non neutralisée est distribuée à la

fois dans les gouttelettes liquides, c'est-à-dire la phase aqueuse, et dans la phase solvant organique. Comme l'initiateur n'est dissous que dans le solvant organique, les espèces radicalaires formées à partir de l'initiateur attaquent le monomère dissous dans la phase  
5 huile. En d'autres termes, la polymérisation de la portion non neutralisée progresse dans le solvant constituant la phase huile. Certaines espèces radicalaires formées dans la phase huile diffusent dans les gouttelettes liquides en provoquant la polymérisation du monomère dans les gouttelettes liquides selon le procédé de polymé-  
10 risation dit en émulsion.

En résumé, le premier initiateur favorise une polymérisation en suspension et le second initiateur favorise une polymérisation en émulsion. En conséquence, les différences des propriétés résultent du fait qu'il s'agit d'une part d'un polymère préparé en utilisant  
15 l'initiateur du premier type et d'autre part d'un polymère préparé en utilisant l'initiateur du second type.

#### Exemple 5

On prépare un polymère selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on remplace le monostéarate de sorbitanne par 1,8 g  
20 de sesquioléate de sorbitanne ayant une valeur HLB de 3,7.

L'absorption d'eau du polymère obtenu atteint 480 g.

#### Exemple 6

On prépare un polymère selon le procédé décrit dans l'Exemple 1, si ce n'est qu'on remplace le monostéarate de sorbitanne par 5,0 g  
25 de monooléate de sorbitanne ayant une valeur HLB de 4,3.

L'absorption d'eau du polymère formé atteint 400 g.

### Revendications

- 1 - Procédé de préparation d'un homopolymère d'acrylate d'un métal alcalin, spontanément réticulé, en poudre, ayant une capacité d'absorption d'eau d'au moins 400 g par g de polymère sec, caracté-  
5 risé en ce qu'il consiste à disperser et à mettre en suspension une solution aqueuse d'un acrylate d'un métal alcalin ayant une concentration d'au moins 40 % en poids et contenant un initiateur de polymérisation radicalaire hydrosoluble, dans un solvant hydrocarboné aliphatique liquide, en présence d'un ester d'acide gras de sorbitanne ayant une valeur HLB de 3 à 6, et à polymériser l'acrylate de  
10 métal alcalin en l'absence d'un agent de réticulation.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acrylate de métal alcalin est préparé en neutralisant 50 à 95 % d'un acide acrylique par un hydroxyde d'un métal alcalin.
- 15 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'hydroxyde de métal alcalin est l'hydroxyde de sodium.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester d'acide gras de sorbitanne est le monostéarate de sorbitanne.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
20 l'hydrocarbure aliphatique est le n-hexane.
- 6 - Procédé de préparation d'un polymère d'acrylate d'un métal alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on disperse et met en suspension dans le n-hexane, en présence de monostéarate de sorbitanne, une solution aqueuse d'un acrylate de métal alcalin  
25 ayant une concentration comprise entre 40 % en poids et la concentration de saturation dans l'eau, ladite solution contenant de 0,01 à 1 % en poids de persulfate de potassium ou d'ammonium, par rapport au poids du monomère d'acrylate de métal alcalin, on polymérise le monomère d'acrylate de métal alcalin dans cet état, on élimine le n-  
30 hexane et l'eau et on sèche le résidu afin d'obtenir un polymère en poudre.
- 7 - Homopolymère d'un acrylate d'un métal alcalin, auto-ré-  
culé, en poudre, caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et en ce qu'il a une  
35 dimension particulière comprise entre 0,01 et 0,12 mm.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**